

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP63006041

Publication date: 1988-01-12

Inventor: IMAHARA TAKANAO; NODA KOJI; ISAYAMA KATSUHIKO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08F9/42; C08G77/442; C08G77/46; C08G77/48;
C08G51/00; C08G81/02; C08K5/54; C08L23/28;
C08L83/04; C08L83/10; C09D123/26; C09D183/04;
C09D183/10; C09J123/28; C09J183/00; C09J183/10;
C09K3/10; C09K3/18; C08F8/00; C08G77/00;
C08G81/00; C08K5/00; C08L23/00; C08L83/00;
C09D123/00; C09D183/04; C09D183/10; C09J123/00;
C09J183/00; C09K3/10; C09K3/18; (IPC1-7): C08F8/42;
C08G77/46; C08C81/00; C08L23/28; C08L83/10

- European:

Application number: JP19860148895 19860625

Priority number(s): JP19860148895 19860625

Report a data error here

Abstract of JP63006041

PURPOSE: To provide a curable compsn. having excellent resistance to weather, water and heat, electrical insulating properties and gas barrier properties, consisting of an isobutylene polymer having a reactive silicone group at the terminal to its molecular chain. CONSTITUTION: An isobutylene polymer having at least one unsaturated bond of formula I (wherein R<1> is H, a 1-8C alkyl, an 8-20C aryl or a 7-20C aralkyl) at the terminal of its molecular chain and a hydrogenated silicone compd. of formula II (wherein R<2> and R<3> are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl or a triorganosiloxy group of formula III (wherein R<1> is a 1-20C monovalent hydrocarbon group); X is hydroxyl or a hydrolyzable group and when two or more X groups exist, they may be the same groups; a is a number of 0-3; b is a number of 0-2; and m is a number of 0-18), are subjected to a hydrosilylating reaction in the presence of a catalyst such as H₂PtCl₆.6H₂O, etc., at 0-150 deg.C to obtain a curable compsn. mainly composed of an isobutylene polymer having an MW of 500-30,000 and at least one reactive silicone group of formula IV at the terminal of its molecular chain.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

⑦ 公開特許公報(A)

昭63-6041

⑧ Int. Cl.⁴

種別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和63年(1988)1月12日

C 08 L 23/26
C 08 F 8/42
C 08 G 77/46
C 08 L 81/30
C 08 L 83/10

LDA
MHU
NUL
NUV
LRV

6609-4J
7167-4J
6561-4J
2102-4J
6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑩ 発明の名称 硬化性組成物

⑪ 特 願 昭61-148395

⑫ 出 願 昭61(1986)6月25日

⑬ 発 明 者 岩 原 孝 尚 兵庫県神戸市垂水区東垂水町宇流田712-1 市営東垂水
住宅5-304号
⑭ 発 明 者 野 田 浩 二 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17
⑮ 発 明 者 諫 山 克 彦 兵庫県神戸市北区筑紫が丘4-8-7
⑯ 出 願 人 徳洲化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番6号
⑰ 代 理 人 弁理士 朝日奈 素太 外1名

明 細 書

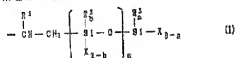
1 発明の名称

硬化性組成物

2 特許請求の範囲

1 分子束縛に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物。

2 前記イソブチレン系重合体中の反応性ケイ素基が一般式(1)：



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数8～20のアリール基または炭素数1～20のアラルキル基、R²およびR³はいずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数8～20のアリール基、炭素数1～20のアラルキル基または(R⁷)₂SiO-(R⁸)は炭素

数1～20の1価の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキサンであり、同じであってもよく、異なってもよい、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上結合するときは同じであってもよく、異なってもよい、nは0、1、2または3、bは0、1または2、mは0または1～18の整数)で表わされる特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3 一般式(1)中のXが水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキレート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基またはアルケニルオキシ基であり、Xが2個以上のとき、それらは同じであってもよく、異なってもよい特許請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

4 一般式(1)中のXがアルコキシ基である特許請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

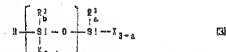
5 一般式(1)中のR¹がメチル基である特許請求

次の図面第 2 項記載の硬化性組成物。

5 反応性ケイ素基が一般式(2)：



で表わされる不飽和結合を少なくとも 1 個分子末端に有するイソプレン系重合体と一般式(3)：



で表わされる水素化シリコン化合物とのエドローリル化反応によって形成された基である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の硬化性組成物。

3 発明の課題を説明

【産業上の利用分野】

本発明は、分子末端に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキッド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐熱性、耐水性、耐熱性の不足を改善できるばかりでなく、電気絶縁性、ガスバリアー性などの特性をも改善しうることが見出されたことに基づきなされたものであり、分子末端に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体を主成分とする硬化性組成物に関する。

【発明】

本発明に使用する分子末端に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体の骨格をなすイソプレン系重合体は、イソプレンモノマーを主成分とするカチオン重合体により製造される。

重合に際しては、主成分として、すなわちイソプレン系重合体中に 82% (重量%)、以下同様)以上、好ましくは 70% 以上含まれるイソプレンモノマー以外に、カチオン重合性の炭素数 4~12 のオレフィン、共役ジエン、ビニルエ

【従来の技術】

反応性ケイ素基を有するゴム系重合体としては、分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキッド系重合体が知られており、該重合体を主成分とする組成物は、常温でも電分などによって硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有している。しかし該硬化性組成物は、耐熱性、耐水性、耐熱性などの特性が充分でなく、用途が限定される点がある。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は、前記のごとき分子末端に反応性ケイ素基を有するプロピレンオキッド系重合体を主成分とする硬化性組成物の耐熱性、耐水性、耐熱性の不足などの欠点を改善するためになされたものである。

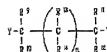
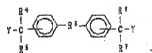
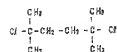
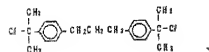
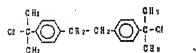
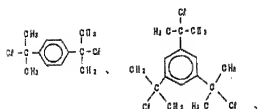
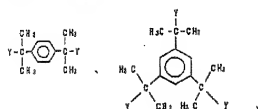
【課題を解決するための手段】

本発明は、プロピレンオキッド系重合体のかわりに炭素骨格を含まないイソプレン系重合体を用いて分子末端に反応性ケイ素基を有する重合体をえ、硬化性組成物を製造すると、前記

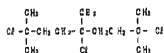
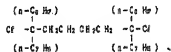
ーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などが共重合せしめられる。このような共重合体成分の具体例としては、たとえば 1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、β-ビネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルジクロロシラン、ビニルジメチルトリクロロシラン、ジビニルジメチルトリクロロシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-тетраметилгидрокарбен、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルジクロロシラン、アリル

ジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジタロキシシラン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジメチルシラン、ターメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ターメタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

前記カチオン重合においては、 H_2SO_4 、 CF_3CO_2H などの酸、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ などのフリーデルクラフツ触媒などを開始剤として用いてもよいが、分子末端に官能基を有する重合体を製造しようという点から、炭田得持第1873384号明細書記載の下記イニフー法により製造するのが好ましい。



(上記式中、Y はハロゲン原子、 $R^1 \sim R^7$ は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基、 R^1 は2価の炭化水素基、 $R^2 \sim R^4$ は炭素数1~10の1価の炭化水素基、 R^5 、 R^6 は水素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基またはハロゲン原子を置き、 R^7 、 R^8 の両方がハロゲン原子であることはなく、また R^2 と R^8 との組合せがハロゲン原子と水素原子であることもない、a は0または1~10の整数を置く) のような構造をもつ化合物、具体的に

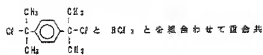


のような安定な炭素陽イオンを生成することのできる青銅ハロゲン化合物と、 BCl_3 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ などのフリーデルクラフツ触媒との組合せを重合開始剤として用いるカチオン重合法のことである。

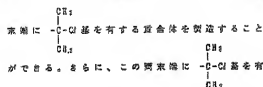
イニフー法では+10〜110℃の温度において、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの飽和炭化水素系、塩化メチル、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタンなどのようなハロゲン化炭化水素系を重合する。これらの混合物中で先に述べたカチオン重合性をノマーを重合することにより、該青銅ハロゲン化合物中のハロゲン原子を分子末端に有する重合

重合体を製造することができる。

イニフィア種の一例をあげると、



同触媒とし、塩化メチレン中、 -70°C でイソブチレンモノマーを重合することにより、分子両



する重合体を t-BuOK などのような塩基と処理することにより、選択的に脱 HCl 反応を行なわ

せしめることができ、分子両末端に $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 基を有するイソブチレン系重合体に置換することができる。この重合体は、後述するようにヒドロシリル化反応に好適に用いることができる。

本発明に使用される分子末端に少なくとも1

個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体中の反応性ケイ素基としては、たとえば加水分解性ケイ素基あるいはシリノール基があげられる。

本明細書にいう加水分解性ケイ素基とは、シリノール結合基の存在下または非存在下で水分により加水分解をうける加水分解性基がケイ素原子に結合している基を意味し、加水分解性基の具体例としては、たとえば水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一役に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドで取扱いやすいという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。該加水分解性基は1個のケイ素原子に1~3個の基で結合することができ、2個以上結合するばあいには、それらは同じであってもよく異なってもよい。

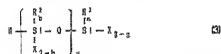
前記加水分解性ケイ素基を形成するケイ素原

子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シリコン結合などにより遮断されたケイ素原子のばあいには、10個のものまでであるのが好ましい。

本発明に使用されるイソブチレン系重合体の分子中に反応性ケイ素基を導入する方法は広くに制限はないが、一般式(2)：

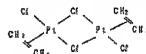


(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~3のアルキル基、炭素数5~23のアリール基または炭素数1~23のアラルキル基)で表わされる不均和結合の少なくとも1部を分子末端に有するイソブチレン系重合体と一般式(3)：



(式中、 R^1 および R^2 はいずれも炭素数1~23のアルキル基、炭素数5~23のアリール基または炭素数1~23のアラルキル基または

(R^1) $\text{SiO}-$ (R^2)は炭素数1~23の1個の炭化水素基であり、同じであってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシリコキシ基であり、同じであってもよく、異なってもよい、 X は水酸基または加水分解性基であり、2個以上結合するときは同じであってもよく、異なってもよい、 a は0、1、2または3、 b は0、1または2、 n は0または1~14の数)で表わされる水素化シリコン化合物とを、たとえば $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、



Pt メタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 PdCl_2 、 AlCl_3 、

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 などのような化合物を触媒として、いわゆるヒドロシリル化反応により分子末端に導入する方法が有用である。

ヒドロシリル化反応は、一般に $0 \sim 150^\circ\text{C}$ の

温度範囲で行なわれ、反応程度の調節、反応系の状態の調節など必要に応じて、 α -ペンタン、 α -ヘキサン、 α -ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いてもよい。

一般式(4)で表わされる不飽和結合を少なくとも1個分子中に有する重合体のうちでは、先に詳述したイニフィアー由来によりえられたイソブチ

レン系重合体が、分子末端に $-C(=CH_2)$ 基を有する

ので好ましい。分子末端に $-C(=CH_2)$ 基を有するイソブチレン系重合体は、その分子末端に

$-C(=CH_2)$ 基がなるべく多く導入されたものが、ヒドロシリル化反応時に反応性ケイ素基が分子末端により多く導入され、硬化に關与しない末端が少なくなるので好ましく、末梢の75%以上

に $-C(=CH_2)$ 基が導入されたものがとくに好ましい。

メチル-1,1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサンなどの分子中に81-8結合を2個以上有するハイドロシラン類；メチルジ（イソプロペニルオキシ）シランなどのアルケニルオキシシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物のうちでは、ヒドロシリル化反応における活性の高いトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランなどのクロロシラン類がとくに好ましい。ただし、クロロシラン類を用いたヒドロシリル化反応によ

り、 $-C(=CH_2)$ 基の1分子当りの平均の価数としては1.4～4.8個の範囲が好ましい。この数が1.4個より少ないと、不飽和2重結合のすべてに反応性ケイ素基を導入するのが困難であるので、分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を導入することができないばあいも生じ、反応性ケイ素基導入後の生成物の硬化が不完全となることもある。また、反応性ケイ素基を1分子中に5個以上導入された硬化物のばあいにはゴム的な性質が不足するばあいがあるので、該反応性ケイ素基を導入する前の不飽和2重結合の数は1分子中に4.5個までが好ましい。

一般式(4)で表される水酸化シリコン化合物の具体例としては、たとえばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメチルシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1,3,5,7-ヘプタ

りえられたクロロシリル基を有するイソブチレン系重合体は、重合硬化するばあいには塩化水素ガスあるいは塩酸を生成するので実用上不都合が生じることがある。また生成した塩素イオンが、反応性ケイ素基の結合反応の触媒となり、該基を有する重合体の貯蔵安定性に悪影響を及ぼす。それゆえ、このクロロシリル基の塩素原子をアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに交換して使用するのが好ましい。これらのうちではアルコキシ基が、加水分解性がマイルドで取扱いやすいという点から、とくに好ましい。

本発明に使用する分子内に少なくとも1個、好ましくは1.2～4個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の分子量は100～30,000程度であるのが好ましく、とくに1,000～15,000程度の分子量が取扱いやすいという点から好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不完全に

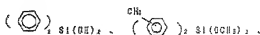
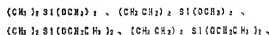
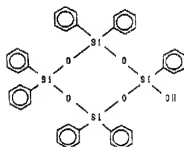
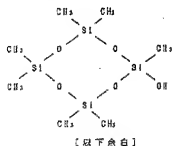
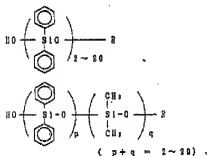
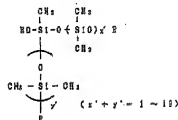
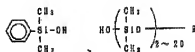
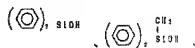
なり、良好なゴム弾性率を得るにいくことになる。反応性ケイ素基は分子末端に存在することが必要である。分子末端に反応性ケイ素基が存在するばあいには、形成される硬化物に含まれるイソプレン系重合体成分の有効断面積値が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物がえられやすくなる。

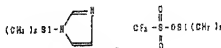
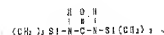
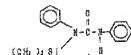
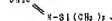
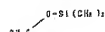
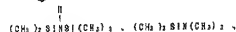
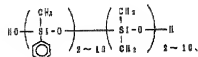
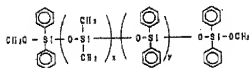
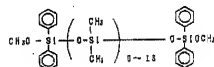
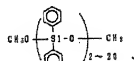
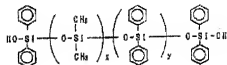
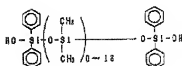
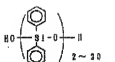
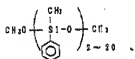
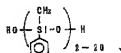
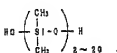
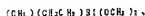
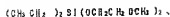
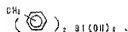
本発明に用いる反応性ケイ素基を有するイソプレン系重合体が芳香族でない不飽和結合を分子中に全く含有しないばあい、本発明の組成物はオキシプロピレン系重合体またはその他の不飽和結合をもった有機系重合体よりなる組成物にくらべて、著しく耐熱性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので耐水性がよく、一旦表面が硬化してしまうと内部を未硬化のまま残すことができ、ひいては各種基材に対してすぐれた接着性をもつ組成物を作製しうる。

本発明においては、硬化物の強度、伸びなどの物性を幅広くコントロールするために、各

シラン化合物を物性調整剤として使用してもよい。

このような化合物の具体例としては、たとえば $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ 、





などの加水分解性基や、シラノール基を1個以上含有するシリコン化合物があげられるが、これらは限定されるものではない。なお式中の R は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基である。

これらのシリコン化合物の添加方法には、大きく分けて3つの方法がある。

一つは、該化合物を特記イソプレン系重合体に単に添加する方法である。該化合物の性状などに応じて、必ずしも加熱攪拌などをして均一に分散、溶解させればよい。このばあい、完全に均一透明な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても、分散していれば充分目的は達せられる。また必要に応じて、分散性改良剤、たとえば界面活性剤などを併用してもよい。

二番目の方法は、最終的に製品を使用する際に該化合物を所定反応添加混合する方法である。

たとえば2成分型のシーリング材として使用するようならば、基剤と硬化剤の他に第3成分として硬化化合物を配合して使用しうる。

三要素の方法は、硬化化合物をあらかじめ該イソブチレン系重合体と反応させてしまうもので、必要に応じてスズ系、チタン酸エステル系、酸または塩基性触媒を併用してもよい。水分によりシラノール基を含有する化合物を生成する化合物のばあいには、必要費の水も添加し、減圧下、加熱蒸発することにより目的が達せられる。

この際使用しうる触媒の具体例としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジワレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフチン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、

オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ペンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ(3.4.1)ウンデセン-7(930)などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多価酸とからえられる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのシラノール基を有する触媒などがあげられる。これらの触媒は単独で使用するもよし、2種以上併用してもよい。

本発明の硬化組成物は、主成分である分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のほかに、物性調整剤

としての各種シラン化合物を必要に応じて使用しうるものはもちろん、さらに多価フィラー、可塑剤、主成分である反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために通常使用されるシラノール基を有する触媒、水、酸化防止剤、紫外線吸収剤、マイカ、タルミ顔料、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレイ、タルク、炭化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム酸化物、フリント粉末、重炭酸などがあげられる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

可塑剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、α-メチルスチレンオリゴマー、ピフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、

アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、アルキルフェニル、部分水素添加ターフェニルなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジブチルアジレート、ジブチルセバケートなどの非芳香族二価酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルセバケートなどの非芳香族二価酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエートなどのリン酸エステル類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの可塑剤はイソブチレン系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの目的で溶剤のかわりに用いてもよい。

本発明の硬化組成物の主成分である反応性

アミ化合物を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために、シラノール重合触媒が必要に応じて用いる。このような重合触媒としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクタチル酸スズ、ナフチン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサライドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラブチルアセトナート、チタンテトラブチルアセトナートなどのチタン化合物類；オクタチル酸鉛；ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンチラミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,3-ジアザビシクロ(6.4.8)ウンデ

セン-7(280)などのアミン化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；および他の活性酸素、塩基性触媒など公知のシラノール触媒があげられる。

本発明の硬化組成物は接着性をさらに向上させる目的で種々の接着付着剤を併用してもよい。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物などのような各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、多量の被着体に対する接着性を向上させることができる。

本発明の硬化組成物は、接着剤や接着剤、塗料、密封材料組成物、防水材料、吹付材、型取り用材料、接着ゴム材料などとして用途に使用される。

つぎに本発明の硬化組成物を実施例のもとで説明する。

実施例 1

同重量比に約92%の割合で、イソプロパニル基を有する分子量が約5,000のイソブチレン重合体10gおよびトルエン1gを300mlの4つ口フラスコに採取し、30℃で2時間減圧脱気した。つぎに窒素雰囲気下にて室温で乾燥ヘプタン130ml、メチルジクロシラン11.5gおよび塩化白金酸触媒溶液0.1ml ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1gを1,2-ジメトキシエタン3g、エタノール1gに溶解させた溶液)を加えたのち、30℃で12時間反応させた。

反応溶液中の残存イソブチレン重合体の残存イソプロパニル基の量をIRスペクトル分析性により定量したところ、ほとんど残存していなかった。

つぎにオルトパラメチル21.5g、メタノール5.4gを加え、70℃で3時間反応させた。この時点で反応系のpHは約7になり、中性となった。揮発成分を減圧留去したのち、残留成分にヘキサンの50mlを加えてよくかきまぜ、不溶成分を濾過により取り除いた。濾液からヘキサンを密着

し、同重量比に $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 基を有するイソブチレン重合体がえられた。

NMR 性により分子末端の約10%に

$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 基が導入されていることがわかった。

実施例 2

アリルエーテル基を全重量の91%に導入した平均分子重量8000のポリプロピレンオキサイド300gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメチルシラン10gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 5.3gをイソプロピルアルコール10mlおよびテトラヒドロフラン100mlに溶解させた溶液) 0.24 mlを加えたのち、30℃で5時間反応させた。

反応溶液中の残存水溶性ケイ素基の量をIRスペクトル分析性により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR 性によりケイ素基の定量をしたところ、分子末端の約15%が

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2\text{O})_2 \text{Si}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})_2 \text{基になっていることが} \\ \text{わかった。} \end{array}$$

実施例 1

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}(\text{OCH}_2)_2 \end{array}$$
 製造例 1 でえられた分子末端に $-\text{Si}(\text{OCH}_2)_2-$ 基を有するイソブチレン重合体 100 部、水素添加ポリブテン（出光石油化学精製、商品名：準 V プテン 0H、可塑剤として使用）50 部、脂肪族低分子量脂肪酸カルシウム（白石工業精製、商品名：CCE、充填剤として使用）100 部、ジフェニルランソール（物性調整剤として使用）2.3 部、水 0.5 部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（大内新興化学精製、商品名：ノクラック RS-8）1 部をかり取りてよく混合し、さらに 3 本ペイントロールを 3 回通して充分に混練したのち、別に調製しておいたオクテノール系スズ 3 部、ラウリルアミン 5.73 部からなるシラノール結合剤を添加し、充分に混練した。該組成物を厚さ約 3 mm の型枠にできるだけ内部に

おらず、シート自身にも樹脂化、軟化などが全くおこっていなかった。

比較例 1

製造例 2 で用いた製造例 1 でえられた重合体のかわりに製造例 2 でえられた重合体を用いた以外は、実施例 2 と全く同様にして耐熱性を測定したところ、硬化物シートは 10 時間経過後の時点ですでに軟化し、一部変形著した。

実施例 3

実施例 2 で作製した硬化物シートを用いて耐熱性を測定した。硬化物シートを 180℃ の熱風乾燥機中におき、絶状の経時硬化を監視した。10 分では全く変化がなく、さらに 5 時間経過後でも若干暗色はあったが、表面クラックは全く現れず、樹脂化、軟化の現象も全くみられなかった。

比較例 2

比較例 1 で作製した硬化物シートを用いて実施例 3 と全く同様にして耐熱性を測定したところ、10 分で軟化、熔融が起こり、さらに 5 時間

経が入らないように押し込み、室温で 4 日間、さらに 80℃ で 4 日間養生して硬化物をえた。該硬化物のシートから JIS B 1501 に準拠した 3 号ダンベルを打抜き、引張速度 500 mm/分の引張試験に供した。破断時強度は 7.4 kg/cm²、破断時伸びは 100% であった。

実施例 2

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}(\text{OCH}_2)_2 \end{array}$$
 製造例 1 でえられた分子末端に $-\text{Si}(\text{OCH}_2)_2-$ 基を有するイソブチレン重合体 100 部、水 0.5 部、トルエン 50 部をよくかき混ぜて均一なトルエン溶液にした。この溶液を厚さ約 3 mm の型枠に流し込み、室温で 1 日、さらに 80℃ で 4 日間養生したのち、トルエンを完全に揮発させるために 80℃ で 2 ~ 3 mm Hg の減圧下で 2 時間乾燥した。

えられた硬化物シートをサンシャイン・カーボンアークウェザーメーター（120 分サイクル、スプレー 14 分）に 100 時間暴露し、耐熱性を測定したところ、シート表面は全く劣化を受けて

経過した時点で分解がさらに進み、脱落してしまった。

実施例 4

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}(\text{OCH}_2)_2 \end{array}$$
 製造例 1 でえられた分子末端に $-\text{Si}(\text{OCH}_2)_2-$ 基を有するイソブチレン重合体 100 部、水素添加ポリブテン（出光石油化学精製、商品名：準 V プテン 0H）50 部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（大内新興化学精製、商品名：ノクラック RS-8）1 部、ジブチルスズジラウレート 2 部をかりとってよく混合したのち、厚さ約 3 mm の型枠に流し込み、室温で 4 日間、さらに 10℃ で 10 日間養生して硬化物をえた。

該硬化物を切り取ってみると裏面層約 1 mm は硬化していたが、内部は硬化していないアスチック型の硬化物であった。

【発明の効果】

本発明の硬化物組成物を用いると、耐熱性、耐寒性、耐熱性、電気絶縁性、ガスバリア性などにすぐれた硬化物がえられる。

特許庁長官 山田 明雄 (自署)

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の異なる図」の図

昭和62年8月23日

6 補正の内容

(1) 明細書33頁5行の「11.5」を「1.15」と訂正する。

以上

1 事件の番号

昭和61年特許願第142895号

2 発明の名称

酸化性増粘剤

3 修正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目4番4号

名称 (554) 炭素化学工業株式会社

代表者 取締役 代表人

4 代理人 〒540

住所 大阪市東区谷町2丁目37番地 NSビル

氏名 (552) 弁護士 明日 康 大

電話 (06) 843-1922 (代)

ほか1名

特許庁